

УДК 541.183.24

Яновська Е. С., Кузовенко В. А., Кичкирук О. Ю., Тьортих В. А.

## СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛІКАГЕЛЮ З КОВАЛЕНТНО ЗАКРІПЛЕНИМ 1-(2-ПІРИДИЛАЗО)- 2-НАФТОЛОМ ЩОДО ІОНІВ ТОКСИЧНИХ МЕТАЛІВ

Шляхом одностадійного модифікування за реакцією Манніха здійснено хімічне закріплення 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу на поверхні силікагелю. Досліджено адсорбційні та кінетичні характеристики, визначено сорбційну ємність одержаного хімічно модифікованого кремнезему щодо іонів Zn(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II) та Fe(III). Методом ЕПР-спектроскопії доведено утворення на поверхні плоскостовидних комплексів при адсорбції іонів Cu(II). За даними електронної спектроскопії спосіб координації досліджених іонів металів з поверхневими групами аналогічний до структури подібних комплексів у розчинах.

### Вступ

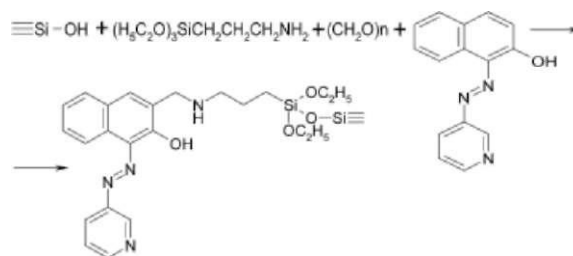
1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) належить до важливих аналітичних реагентів, оскільки утворює інтенсивно забарвлені хелатні комплекси з іонами багатьох перехідних металів: Mn(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Co(II, III), Hg(II), Ga(III), Fe(III), Pd(II), Mo(V) тощо [1, 2]. Спочатку ПАН використовували для екстракційно-фотометричного визначення цих металів після екстракції комплексів чотирьохлористим вуглецем, хлороформом, бензолом чи діетиловим етером [3, 4]. З розвитком твердофазного екстрагування були розроблені методи атомно-адсорбційного визначення слідів нікелю та цинку після адсорбції їх комплексів з ПАН на мікросталічному нафталіні [5, 6]; нікелю (II) - після концентрування його слідів з води на оксиді алюмінію, модифікованому ПАН [7]; купруму, нікелю, кадмію, свинцю, кобальту та хрому - з використанням ПАН, нанесеного на полімерну смолу Ambersorb 563 [8]; цинку з ПАН, іммобілізованого на мембрані з целюлозного волокна [9]; Pb(II), Cd(II), Zn(II) та Cu(II) з передконцентруванням на мікроколони з поліетиленовим порошком, імпрегнованим ПАН [10].

Переважають більшість публікацій щодо іммобілізації ПАН на поверхні кремнеземів та аналітичного застосування цих матеріалів присвячено сорбентам з адсорбованим ПАН [11, 12] або кремнеземам, одержаним золь-гель методом [13]. Хімічне закріплення ПАН на поверхні кремнеземів здійснювали за допомогою багатадійного синтезу з одержанням прищеплених аміновмісних сполук та подальшим їх діазотуванням та азосполученням, що призводило до неоднорідності модифікованого прошарку та невисоких концентрацій ПАН у поверхневому

шарі [14]. У роботі [15] було показано можливість одностадійного закріплення ПАН та інших аналітичних реагентів фенольного типу на кремнеземах шляхом реакції амінометилування (Манніха) з використанням як метилюючого реагенту параформальдегіду. Метою цієї роботи є дослідження сорбційних властивостей силікагелю з ковалентно закріпленим 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, синтезованого шляхом одностадійного модифікування за реакцією Манніха, щодо іонів токсичних металів.

### 1. Експериментальна частина

**Синтез адсорбенту.** Молекули 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу були ковалентно закріплені на поверхні силікагелю (Merck, питома поверхня по азоту 256 м<sup>2</sup>/г, фракція з діаметром частинок 0,1-0,2 мм) відповідно до такої схеми:



Синтез здійснювали за такою методикою: наважку ПАН масою 4,985 г (20 ммоль) розчиняли в 30-50 мл етилового спирту при нагріванні до 60 °С. Додавали 2,4 г параформальдегіду (80 ммоль) і 9 мл 3-амінопропілтретоксисилану (40 ммоль). Загальний об'єм суміші доводили до 100 мл і додавали 50 г висушеного силікагелю. Реакцію проводили в термостаті при 60 °С протягом 5 год, періодично перемішуючи реак-

ційну суміш. Одержаний продукт висушували при 120 °С, промивали 20 разів по 50 мл етанолу і знову висушували до сталої маси.

**ІЧ-спектри.** Для підтвердження іммобілізації ПАН на поверхні кремнезему були досліджені ІЧ-спектри синтезованого сорбенту (спектрофотометр Nexus 470 з Фур'є-перетворенням).

**Концентрація прищеплених груп.** Кількість 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу, закріпленого на поверхні силікагелю, визначали спектрофотометричним методом при  $\lambda = 470$  нм після розчинення модифікованого кремнезему лугом [1, 2]. За результатами аналізу вона становить 0,2 ммоль/г.

**Адсорбція іонів металів.** Ступінь адсорбції іонів металів на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом розраховували за формулою:

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100 \% = (m_0 - m)/m_0 \cdot 100 \%,$$

де  $m_{\text{ads}}$  - маса адсорбованого металу та  $m^0$  - маса металу у вихідному розчині. Величину  $m_{\text{ads}}$  визначали як різницю між  $m^0$  і масою металу в рівноважному розчині після адсорбції ( $m$ ). Останню величину знаходили як добуток рівноважної концентрації металу та об'єму рівноважного розчину:  $m = CV$ . Фотометричні дослідження рівноважних розчинів купруму(II), цинку(II), плюмбуму(II), кадмію(II), кобальту(II) та нікелю(II) проводили на спектрофотометрі СФ-46 з використанням квадратних кювет довжиною  $l = 1$  см при таких довжинах хвиль: для купруму(II) - при  $\lambda = 490$  нм, для цинку(II) - при  $\lambda = 455$  нм, для кадмію та кобальту(II) - при  $\lambda = 500$  нм, для плюмбуму(II) - при  $\lambda = 520$  нм, для феруму(III) - при  $\lambda = 510$  нм, для нікелю - при  $\lambda = 470$  нм згідно з методиками [3].

**Електронні спектри дифузного відбиття** одержували на спектрофотометрі Specord-40.

**Спектри ЕПР** комплексів купруму(II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, ковалентно закріпленим на поверхні кремнезему, були одержані на спектрометрі РЕ-3106 (Росія), який працює у 3 см діапазоні довжин хвиль. Резонансну частоту вимірювали за допомогою частотоміру ЧЗ-54 з частотним конвертором ЯЗЧ-87. Зразки розміщували в резонаторі в ампулах діаметром 3 мм.

## 2. Результати та їх обговорення

Порівняння ІЧ-спектрів 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу, силікагелю та хімічно модифікованого силікагелю (ХМС) свідчить про те, що в спектрі сорбенту в ділянках  $<1200$   $\text{см}^{-1}$  і  $3000-3800$   $\text{см}^{-1}$  спостерігаються інтенсивні смуги поглинання кремнеземної матриці, які перешкоджають ідентифікації функціональних груп іммобілізованих молекул. Проте смугу валентних коливань ОН-груп ПАН при  $3360$   $\text{см}^{-1}$  можна ідентифікувати і

в спектрі ХМС. Найбільш інформативною для підтвердження іммобілізації ПАН на поверхні кремнезему в ІЧ-спектрах є ділянка  $1000-1600$   $\text{см}^{-1}$  (табл. 1).

**Таблиця 1. Порівняння ІЧ-спектрів 4-(2-піридилазо)-резорцину та силікагелю з ковалентно прищепленим аналітичним реагентом**

Смуги поглинання, які спостерігаються, $\text{см}^{-1}$		Віднесення смуг
ПАН	Модифікований силікагель	
1060	1060	$\nu$ (C-OH)
1230	-	$\delta$ (OH)
1340, 1440, 1600	1340, 1440, 1600	$\nu$ (C-C аром.)
1580	1580	$\nu$ (C-N аром.)
3360	3360	$\nu$ (OH)

Тут можна відзначити наявність у спектрах ПАН та ХМС смуг поглинання при  $1580$   $\text{см}^{-1}$ , що відповідають скелетним коливанням C-N зв'язків. При  $1600$   $\text{см}^{-1}$  (найбільш інтенсивна смуга) та при  $1440$   $\text{см}^{-1}$  в обох спектрах спостерігаються смуги, що відповідають скелетним коливанням ароматичних C-C зв'язків, при  $1340$   $\text{см}^{-1}$  наявні смуги поглинання валентних коливань C-H ароматичної системи.

**Сорбційні властивості щодо іонів металів.** Дослідження сорбційних властивостей силікагелю з прищепленим ПАН проводили у статичному режимі. Для цього використовували 0,1 г адсорбенту на 25 мл розчину металу. Для досліджень було вибрано іони таких особливо токсичних металів, як плюмбум(II) та кадмій(II), представник токсичних металів - цинк(II) та іони нетоксичних металів, до яких ПАН має високу спорідненість і які можуть знижувати селективність сорбенту, а саме ферум(III), кобальт(II) та нікель(II). Залежність ступеня адсорбції досліджених іонів на силікагелі з ковалентно закріпленим ПАН від рН середовища показано в табл. 2.

**Таблиця 2. Залежність ступеня адсорбції (%) іонів металів на силікагелі з ковалентно закріпленим на поверхні 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом від рН середовища (статичний режим сорбції, маса сорбенту 0,1 г, вихідна маса металів у розчині 100 мкг, час сорбції 24 год)**

Іон металу	Значення рН середовища					
	1,0	1,7	4,0	6,9	8,0	9,1
$\text{Zn}^{2+}$	67,8	80,0	56,4	92,9	97,1	92,2
$\text{Cd}^{2+}$	17,5	17,5	17,5	27,5	75,0	95,5
$\text{Pb}^{2+}$	0	15,7	0	91,5	91,5	58,9
$\text{Fe}^{3+}$	27,5	46,0	52,5	79,5	83,0	72,5
$\text{Cu}^{2+}$	5,2	40,0	45,0	98,5	96,7	95,1
$\text{Co}^{2+}$	0	25,9	0	47,6	32,2	72,5
$\text{Ni}^{2+}$	0	0	0	0	96,7	89,5

За цими даними можна зробити висновок про те, що синтезований хімічно модифікований кремнезем є малоефективним адсорбентом щодо цих іонів у кислотному середовищі, проте при  $\text{pH} = 6,8-9,2$  він добре (на 92-98 %) вилучає іони  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , а також частково адсорбує  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ , що добре узгоджується з інтервалом існування комплексів цих металів з ПАН у розчинах [16-19]. Проте кількісну адсорбцію не зафіксовано для жодного з досліджених металів.

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого ХМС щодо адсорбції кожного з вибраних металів у нейтральному середовищі підсумовано в табл. 3.

Таблиця 3. Кінетика вилучення (%) деяких перехідних металів на кремнеземі з ковалентно закріпленим на поверхні 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (статичний режим адсорбції, маса сорбенту 0,1 г, вихідна маса металів у розчині 100 мкг)

Іон металу	pH	Час сорбції			
		5 хв	10 хв	20 хв	60 хв
$\text{Zn}^{2+}$	8,0	72,1	76,3	85,6	93,8
$\text{Cd}^{2+}$	9,2	84,5	73,2	87,3	82,7
$\text{Pb}^{2+}$	6,8	93,5	90,3	96,8	90,3
$\text{Cu}^{2+}$	8,0	77,5	77,5	83,7	92,5
$\text{Fe}^{3+}$	8,0	93,2	80,2	90,7	94,0
$\text{Co}^{2+}$	9,2	75,2	73,8	82,0	73,2
$\text{Ni}^{2+}$	8,0	13,0	19,0	19,0	17,7

Аналіз даних таблиці свідчить про те, що одержаний хімічно модифікований силікагель виявляє хороші кінетичні характеристики щодо всіх досліджених металів, максимальний ступінь вилучення яких досягається вже за 5-10 хв контакту. Отже, одержаний адсорбент може використовуватися для вилучення катіонів із водних розчинів у динамічному режимі адсорбції.

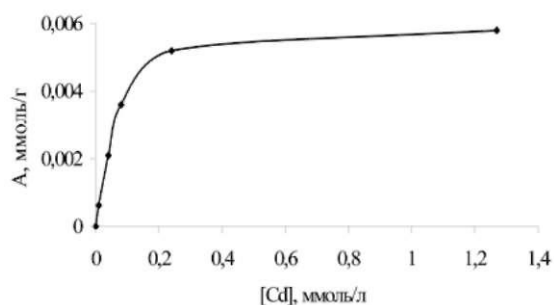


Рис. 1. Ізотерма сорбції іонів  $\text{Cd(II)}$  на силікагелі з хімічно закріпленим 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом при  $\text{pH} = 9,1$

Для встановлення сорбційної ємності силікагелю з хімічно закріпленим ПАН були досліджені ізотерми сорбції іонів свинцю(II), кад-

мію(II), цинку(II), кобальту(II) та купруму(II). Експерименти проводили з початковими кількостями металів у розчині від 0,01 до 3 ммоль в розрахунку на 1 г сорбенту при оптимальному для кожного металу значенні  $\text{pH}$  адсорбції. Ізотерми адсорбції іонів  $\text{Co(II)}$  та представлено на рис. 1 та 2.

Встановлено, що силікагель з хімічно закріпленим ПАН має невисоку (близько 0,005 ммоль/г) сорбційну ємність щодо  $\text{Cd(II)}$ .

При цьому, згідно з рис. 2, ізотерма сорбції  $\text{Co(II)}$  має ступінчастий характер і засвідчує, що при малому ступені заповнення поверхні ХМС іонами кобальту(II) (при  $C_{\text{Co}} < 0,1$  ммоль/г) на поверхні адсорбенту переважають комплекси складу  $\text{Co}^{2+}$ : ПАН = 1 : 2, при збільшенні концентрації металу на поверхні починають переважати комплекси складу  $\text{Co}^{2+}$ : ПАН = 1 : 1. Аналогічні дані було одержано й у випадку адсорбції  $\text{Zn(II)}$ . Щодо кобальту(II) та купруму(II) даний ХМС виявляє значно більшу сорбційну ємність (до 0,16 ммоль/г), що може пояснюватись зокрема високою спорідненістю молекул ПАН до  $\text{Co(II)}$  та  $\text{Q(II)}$ , виявленою у розчинах [18, 19].

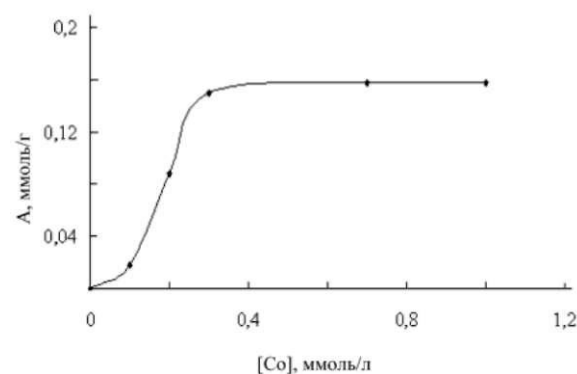


Рис. 2. Ізотерма сорбції іонів  $\text{Co(II)}$  на силікагелі з хімічно закріпленим 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом  $\text{pH} = 9,1$

Враховуючи, що концентрація прищеплених молекул ПАН на поверхні кремнезему становить близько 0,2 ммоль/г, можна стверджувати, що практично всі молекули ПАН, хімічно закріплені на поверхні силікагелю, виявляють комплексотвірну активність до  $\text{Co(II)}$ , чого практично не можна досягти при багатостадійному закріпленні лігандів на поверхні кремнезему.

З метою встановлення способу координації іонів купруму з молекулами ПАН, ковалентно закріпленими на поверхні силікагелю за реакцією Манніха, було одержано спектри ЕПР для зразків з різною концентрацією купруму на поверхні. Спектри ЕПР характеризуються анізотропією і надтонкою структурою сигналу  $g^{II}$  а це доводить, що купрум на поверхні даного ХМС знаходиться у двовалентному стані. Розраховані

зі спектрів значення  $g$ -фактора і  $A^{II}$  показано в табл. 4.

**Таблиця 4. Параметри спектрів ЕПР комплексів іонів Cu(II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю, залежно від концентрації адсорбованої міді**

№ зразка	$C_{Cu}$ , ммоль/л	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  } \cdot 10^4$ , см <sup>-1</sup>
1	0,01	2,254	2,030	147
2	0,05	2,276	2,025	149
3	0,20	—	2,047	—

Форма та розраховані параметри ЕПР-спектрів дають можливість стверджувати:

— при значеннях концентрації купруму(II) на поверхні сорбенту, менших за концентрацію молекул ПАН (зразок 1), оточення купруму(II) у адсорбційному комплексі відповідає чотирьохординованому Cu(II) з координаційним вузлом [2N2O] [20-22];

— при збільшенні концентрації купруму(II) на поверхні сорбенту (зразок 2) в ЕПР-спектрі простежуються сигнали від декількох комплексів, параметри яких є близькими, що може бути пов'язано з викривленням площинної структури комплексів [22];

— при значеннях концентрації купруму(II) на поверхні сорбенту, зіставних із концентрацією

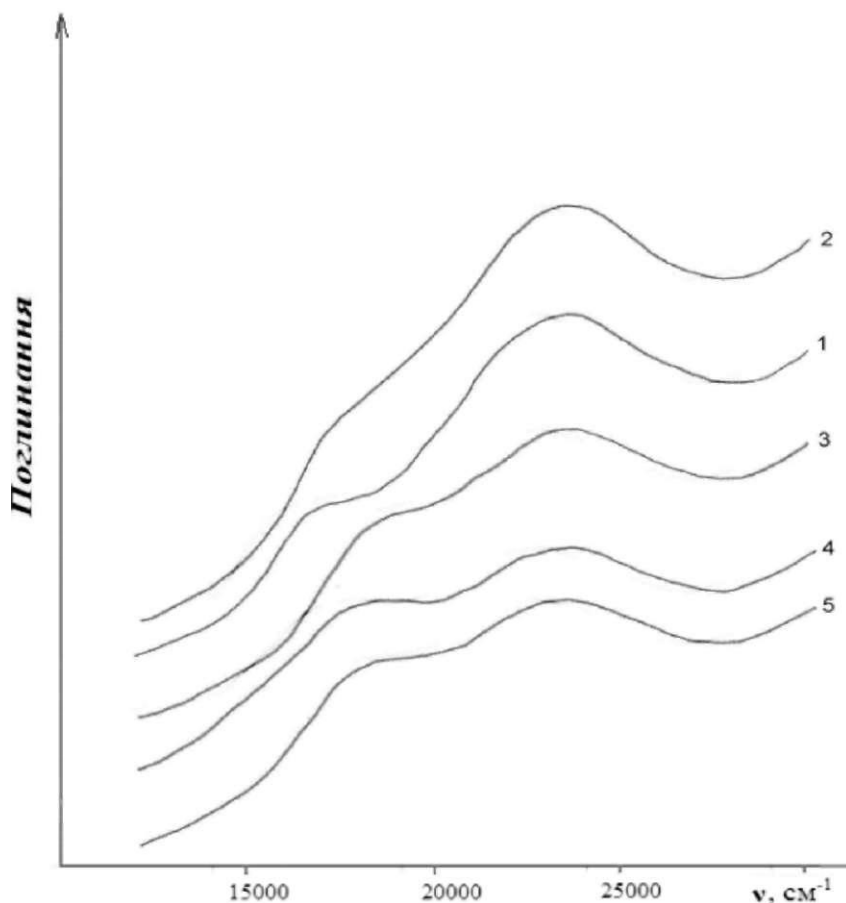
прищеплених молекул ПАН (зразок 3), сигнал надтонкого розщеплення є розмитим, хоча при цьому асиметрія та анізотропія форми спектра зберігаються.

Для з'ясування будови комплексів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Zn(II) з молекулами ПАН, хімічно закріпленими на поверхні силікагелю за реакцією Манніха, було одержано електронні спектри дифузного відбиття (рис. 3).

У спектрах спостерігаються невеликі перегини смуг  $d-d$  переходів металів у ділянці 500–550 нм: для Zn(II) — при 580 нм, для Pb(II) — при 620 нм, для Cu(II) та Cd(II) — при 550 нм, які добре корелюють зі значеннями смуг поглинання  $d-d$  переходів цих металів у комплексах з ПАН у розчинах [16, 18, 23, 24], що доводить той факт, що спосіб координації цих металів із молекулами ПАН на поверхні ХМС аналогічний їхній взаємодії у розчинах.

### Висновки

Силікагель із ковалентно закріпленими на поверхні молекулами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу, синтезований за одностадійною реакцією Манніха, при pH = 6,8–9,2 вилучає на 92–98 % іони Zn(II), Pb(II), Cu(II), а також частково ад-



**Рис. 3.** Електронні спектри дифузного відбиття силікагелю з хімічно закріпленим на поверхні 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (5) та його комплексів з іонами Cu(II), Cd(II), Pb(II) і Zn(II) (1-4 відповідно)

сорбує Cd(II), Ni(II) та Fe(III). Одержаний хімічно модифікований кремнезем характеризується добрими кінетичними характеристиками щодо адсорбції іонів вивчених металів і може використовуватись для їх сорбції у динамічному режимі. Сорбційна ємність хімічно модифікованого силікагелю щодо іонів Cd(II) і Zn(II) є незначною (близько 0,005 ммоль/г), а щодо Co(II) та Cu(II) - до 0,16 ммоль/г із утворенням на поверхні кремнеземної матриці спочатку переважно комплексів складу  $Me^{+2} : PAN = 1 : 2$ , а при збільшенні концентрації металу - комплексів складу  $Me^{+2} : PAN = 1 : 1$ .

Методом ЕПР-спектроскопії доведено утворення на поверхні хімічно модифікованого силікагелю переважно плоскоквадратних комплексів Cu(II) з координаційним вузлом  $[2N2O]$  і комплексів із викривленням плоскоквадратної структури зі збільшенням кількості адсорбованого Cu(II). Дослідження електронних спектрів дифузного відбиття комплексів Cu(II), Cd(II), Pb(II) та Zn(II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю, свідчать про те, що спосіб координації цих металів із поверхневими групами аналогічний до структури подібних комплексів у розчинах.

1. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. - М.: Наука, 1982. - 263 с.
2. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. - М.: Мир, 1975. - 272 с.
3. Марченко З. М. Фотометрическое определение элементов. - М.: Мир, 1971. - 503 с.
4. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. - М.: Высшая школа, 1968. - 495 с.
5. Тахер М. А., Балани С., Пури В. К. // Журн. анал. химии. - 2000. - Т. 55. - № 10. - С. 1080-1085.
6. Тахер М. А. // Analyst. - 2000. - V. 125. - P. 1865-1869.
7. Шемирани Ф., Абкенар Ш. Д. // Журн. анал. химии. - 2004. - Т. 59. - № 4. - С. 369-372.
8. Narina I., Soyak M. // Talanta. - 2003. - V. 60. - № 1. - P. 215-221.
9. Giokas D. L., Paleologos E. K., Prodromidis M. I., Karayannis M. I. // Talanta. - 2002. - V. 56. - P. 491-495.
10. Bohrer D., Cícero do Nascimento P., Guterres M., Trevisan M., Seibert E. // Analyst. - 1999. - V. 124. - P. 1345-1347.
11. Запорожец О. А., Гавер О. Н., Сухан В. В. // Успехи химии. - 1997. - Т. 66. - № 7. - С. 702-712.
12. Морозко С. А., Иванов В. М. // Журн. анал. химии. - 1995. - Т. 50. - № 6. - С. 629-634.
13. Азарова Ж. М., Моросанова Е. И., Золотов Ю. А. // Журн. анал. химии. - 2000. - Т. 55. - № 7. - С. 714-718.
14. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Вовк М. В., Сухан В. В. // Укр. хим. журн. - 1992. - Т. 58. - № 11. - С. 962-965.
15. Tertykh V. A., Yanishpol'skii V. V., Panova O. Yu. // J. Therm. Anal. Cal. - 2000. - Т. 62. - № 2. - С. 545-549.
16. Щербов Д. П., Матвеев М. А. Аналитическая химия кадмия. - М.: Наука, 1973. - 254 с.
17. Пешкова В. М., Савостина В. М. Аналитическая химия никеля. - М.: Наука, 1966. - 204 с.
18. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Аналитическая химия меди. - М.: Наука, 1990. - 279 с.
19. Пятницкий И. В. Аналитическая химия кобальта. - М.: Наука, 1965. - 159 с.
20. Шкляев А. А., Ануфриенко В. Ф., Огородников В. Д. // Журн. структ. химии. - 1973. - Т. 14. - № 6. - С. 994-1002.
21. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. - М.: Наука, 1979. - 267 с.
22. Тихомирова Н. Н., Замараев К. И. // Журн. структ. химии. - 1963. - Т. 4. - № 2. - С. 224-230.
23. Дрозд А. В., Баскир И. М. // Журн. анал. химии. - 2002. - Т. 57. - № 1. - С. 16-19.
24. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. - М.: Наука, 1975. - 200 с.

E. Yanovska, V. Kuzovenko, O. Kichkiruk, V. Tertykh

## SORPTION PROPERTIES OF SILICA WITH COVALENTLY BOUND 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL WITH RESPECT TO IONS OF TOXIC METALS

*The chemical binding of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol molecules on the silica gel surface was carried out via the one-step Mannich reaction. Adsorption and kinetic characteristics of this chemically modified adsorbent with respect to Zn(II), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), and Fe(III) ions have been studied. Formation of square-planar complexes at Cu(II) adsorption on the silica surface was detected using the ESR spectroscopy method. Based on the electronic diffuse reflectance spectroscopy data, the manner of coordination of the investigated metal ions with surface groups is analogous to the structure of such complexes in solutions.*